

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-080919

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

B29C 49/08

(21)Application number : 05-231379

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1993

(72)Inventor : UMEYAMA HIROSHI

NAKAMURA KEIKO

ONO KATSUYUKI

TERAUCHI YUSUKE

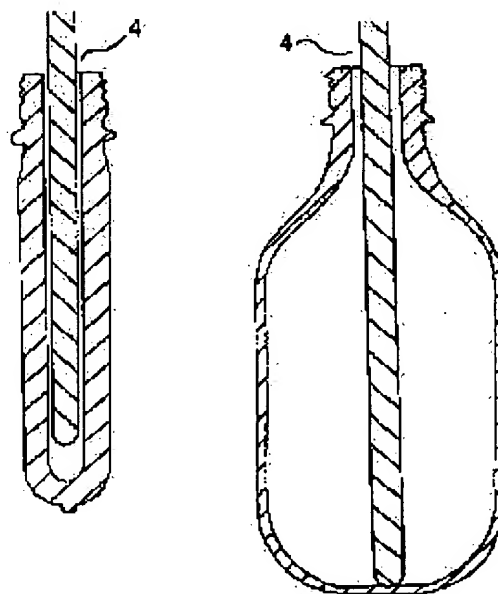
WADA KIYOSHI

## (54) POLYOLEFIN ORIENTATION BLOW MOLDED PRODUCT AND ITS MANUFACTURE AND PROCESSING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polyolefin orientation blow molded product which has rigidity and is easy in orientation blow molding and its manufacture and processing method.

CONSTITUTION: In a polyolefin orientation blow molded product, a resin composition of an orientation blow molded product is comprised of polyolefin possessing a 5-60mol% cyclic olefin component. Then in a manufacture of polyolefin orientation blow molded product, polyolefin possessing the 5-60mol% cyclic olefin component is used as a material of a preform for orientation blow molding and orientation blow molding of the preform is performed. Furthermore, in a processing method of the polyolefin orientation blow molded product, it returns the polyolefin orientation blow molded product up to a form of the preform prior to orientation blowing by heating the polyolefin orientation blow molded product at a temperature of at least the glass transition point and less than the melting point.



---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 08.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3252554

[Date of registration] 22.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

5

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

10 [Detailed description]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the extension blow-molding article made from a polyolefine which consists of a polyolefine which made 5-60 mols % of annular olefin components contain so that degree of crystallinity may be 20% or less, its

15 manufacture technique, and its art.

[0002]

[Prior art] As quality of the material of the container by the extension blow-molding method, the resin of polyester systems, such as a polyethylene terephthalate, is used from the former, and this container is widely used as containers, such as the drinks including a carbonated drink, a seasoning, cosmetics, and liquid detergent, from the outstanding clue physical properties (lightweight nature, transparency, moderate rigidity, etc.). Moreover, the extension blow container obtained from the resin of polyolefine systems, such as polypropylene, is also excellent in steam barrier nature and transparency, and is used as containers (a salt, a seasoning, tablet, etc.) of the contents which dislikes moisture.

20  
25 [0003] However, from the grounds, like the extension blow molding of the resin of a polyolefine system has high degree of crystallinity (30 - 60%), molding is difficult and it was put in practical use only in grade of a part of polypropylene copolymer, but since a polypropylene copolymer had many ethylene components, it had a fault, like rigidity etc. is weak. Moreover, when the aforementioned container became unnecessary, it was bulky  
30 or was troubled by the art from the grounds, like a polyolefine system resin has a high combustion calorie.

[0004]

[Object of the Invention] Let it be a technical problem that for this invention to have rigidity and extension molding offers the easy extension blow-molding article made from a polyolefine, its manufacture technique, and its art.

35

[0005]

[The means for solving a technical problem] In this invention, it solved by studying making crystallization structure to take by adding an annular olefin component at the time of a polyolefin resin polymerization. That is, this invention is an extension blow-molding article made from a polyolefine with which resin composition of an extension blow-molding article consists of a polyolefine which has 5-60 mols % of annular olefin components. Moreover, it is the manufacture technique of the extension blow-molding article made from a polyolefine which uses the polyolefine which has 5-60 mols % of annular olefin components, and carries out the extension blow molding of this pli form as  
40  
45 a material of the pli form of an extension blow molding. Furthermore, it is the art of the extension blow-molding article made from a polyolefine returned to a pli form

configuration before carrying out an extension blow by heating the above-mentioned extension blow-molding article made from a polyolefine at the temperature of under the melting point more than a glass transition point.

[0006] (Detailed explanation) A drawing is used for below and the detail of this invention is explained to it. The cross section of a pli form used for this invention at drawing 1 was shown. This pli form consists of the flange (2) and pli form drum section closed-end body (3) which play the role of the screw section (1) and the pli form support at the time of extension molding. As this pli form manufacture technique, the technique of carrying out injection molding, extrusion molding, compression molding, or machining may be mentioned, and such technique of put together may be used.

[0007] the material to use \*\*\*\*\* -- hydrogen and carbon \*\*\*\* -- \*\*\*\* -- the becoming resin of a polyolefine system -- it is -- in addition -- and the cyclic structure which checks the crystal structure to the principal chain skeleton or a side chain and an umbrella -- although factors, such as high structure, should just exist, the resin "an annular polyolefine copolymer" of the polyolefine system which has an annular olefin component is preferably used for the principal chain skeleton By having an annular olefin component in the principal chain skeleton of the resin of a polyolefine system, the crystal structure of polyolefin resin is checked and it is enabled to control degree of crystallinity to 20% or less.

[0008] The polyolefine of non-\*\* is also obtained by making the content of an annular olefin component increase. Moreover, a heat deflection temperature can be made high by making the content of an annular olefin component increase, and it is 2 4.6kg/cm. The annular polyolefine which has the thermal resistance of 180 degrees C by the load is also obtained.

[0009] As an annular olefin component For example, bicyclo (2.2.1) hept-2-\*\*\*\* Or the derivative, tetracyclo (4.) [ 4.0.12, ] [ 5 ] . 17, 10-3-Dodecen or Its Derivative, Hexa Cyclo (6. 6.1.13, 6.110, 13.02, 7. 09, 14)-4-Heptadecene or Its Derivative, Octacyclo (8.) [ 8.0.12, 9.14, ] [ 7 ] . 111, 10.113, and 16.03 -- eight . 012, 17-5-\*\*\*\*\* Or cyclo [ cyclo / the derivative, / \*\*\*\*\* / (6.) ] [ 6.1.13, ] [ 6 ] . 02, 7.09, 14-4 Hexa Decene or Its Derivative, \*\*\*\*\* Cyclo (6. 5.1. 13 and 6 . 02 and 7 . 09, 13)-4-Pentadecene or Its Derivative, Heptacyclo (8.) [ 7.0.12, 9.14, ] [ 7 ] . 111, 17.03, and 8.012 -- 16 -5-ray \*\*\*\*\* or its derivative, heptacyclo (8. 8.0. 12 and 9 . 14 and 7 . 111 and 16 . 03 and 8 . 012 and 17)-5-\*\*\*\*\* or its derivative, tricyclo (4.) [ 4.0.12, ] [ 5 ] -3-undecene Or the derivative, tricyclo (4.) [ 3.0.12, ] [ 5 ] -3-decene Or cyclo [ cyclo / the derivative, / \*\*\*\*\* / (6.) ] [ 5.1.13, ] [ 6 ] . 02, 7.09, 13-4, 10-\*\*\*\*\* Deca Diene or Its Derivative, \*\*\*\*\* Cyclo (4. 7.0.12, 5.08, 13. 19, 12)-3-Pentadecene, or Its Derivative Heptacyclo (7.) [ 8.0.13, ] [ 6 ] . 02, 7.110, and 17.011 -- 16 . 112, 15-4-ray \*\*\*\*\* or its derivative, and nonacyclo (9. 10.1. 14 and 7 . 03 and 8 . 02, 10.012, and 21 . 113 and 20 . 014 and 19 . 115 and 19)-5-pen \*\*\*\*\* or its derivative can be raised.

[0010] The copolymerization polymer which the homopolymer which can raise ethylene and a propylene, 1-butene, 1 \*\*\*\*\* , a 4-methyl-pentene, a 3-methyl-pentene, 1-hexene, 1-heptene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, etc., and consists of these 1 component as a component of the polyolefine which makes an annular olefin component contain, for example also turns into from two or more components is sufficient.

[0011] In the annular polyolefine copolymer which made the annular olefin component contain the structural unit originating in olefin components, such as an ethylene

component, -- 40-95 mol % -- desirable -- the 50-80 mol domain of % -- Although the structural unit originating in an annular polyolefine component is effective from 1 mol % addition, from a heat-resistant point. Usually, 5-60 mol%, the 20-50 mol domain of % is suitable, and the structural unit originating in the structural unit and annular olefin component originating in olefin components, such as an ethylene component, is arranged at random, and forms the annular polyolefine copolymer preferably.

[0012] Since it is the resin of a polyolefine system, chemical resistance, such as steam barrier nature and an acid, and alkali, is excellent. After heating by heating by the infrared heater, or contact heating and raising a pli form drum section body (3) at 80 degrees C - 220 degrees C by the content of a cyclic structure as the extension molding technique of this pli form, anneal this pli form, 60-190 degrees C is made to carry out a temperature fall, and the temperature distribution of a pli form drum section closed-end body (3) are equalized. The last mold goods can be obtained by using together an extension rod (4) and the compressed air, and performing an extension blow molding after an appropriate time.

[0013] The pressure and speed of an extension rod are usually 3-20kgf/cm<sup>2</sup>, although it is dependent also on the configuration of the pli form to use, and the configuration of the last mold goods. An extension rod can be moved by 2-50cm/s in a pressure and speed. The compressed air to use can set up primary blow pressure and secondary blow pressure, and primary blow pressure can consider kgf/22nd cm [ 1 - 10 ] blow pressure as an about two 10-40kgf/cm pressure setup. In addition, primary blow pressure and secondary blow pressure are not the things which do not necessarily need to divide and are depended on a single pressure and which can also carry out an extension blow molding and limit the molding technique, either.

[0014] The conceptual diagram of extension molding of an annular polyolefine was shown in drawing 2. The cross section of other pli forms (front [ molding ] \*\*\*\*) used for this invention was shown in drawing 3. The pli form of drawing 3 has a disk-like configuration, has the wall thickness section among the central wall thickness section (6), and has the rib (5) among the disk circumference section. The central wall thickness section (6) of this pli form is alternatively heated at an infrared heater, by the same technique as the above, heat at 80 degrees C - 220 degrees C, cool slowly after that, 60-190 degrees C is made to carry out a temperature fall, and the setting temperature of the central wall thickness section (6) is closed in an equalization lack. The last mold goods shown in drawing 4 can be obtained by using together an extension rod (4) and the compressed air, and performing an extension blow molding after an appropriate time. Moreover, if the pli form temperature at the time of an extension blow molding is controlled uniformly and an extension blow molding is carried out by the pressure of kgf/2 [ cm ] numbers, molding of an annular polyolefine copolymer is possible also in the hot-parison formula which bundles up molding of a injection-extension blow and performs it.

[0015] moreover, the thing for which these last mold goods are heated below by the melting point more than a glass transition point when it changes so that it may have the shrink property in which polyolefin resin was excellent by having an annular olefin component in the principal chain skeleton of the resin of the polyolefine system which constitutes the obtained last mold goods, and it changes unnecessarily after the aforementioned last mold goods' using it -- easy -- up to [ a pli form configuration ] --

returning -- \*\* -- it is lost highly

[0016] Concretely, although it changes with contents of an annular olefin component, if an annular olefin component is 5-30 mol %, heating temperature is 70 degrees C - 100 degrees C heating, can return mold goods to a pli form, and will return to a pli form easily only by attaching to a boiling water. If an annular olefin component is 30-60 mol %, by about [ which was attached to the boiling water ], a container will not deform but it will return to a pli form by carrying out a store etc. into 100 degrees C - 200 degrees C oven.

[0017] Thus, the thermal resistance of mold goods and the ease of returning to a pli form are easily changeable by changing the content of an annular olefin. The pli form which returned can be washed, an extension blow molding can be performed again, and it can be used as an extension blow-molding article, and compared with a bottle configuration, since it is not complicated, washing tends to carry out a pli form configuration, and it reuses a bottle as it is, is caused, and is sanitarily good.

[0018] Moreover, a complicated pattern and sculpture can be ornamented to a pli form configuration at mold goods using returning. For example, after processing the actually used container configuration with a blow molding, injection molding, etc., carrying out an extension blow molding, using this container as a pli form and giving printing, sculpture, etc. to an extension blow-molding article, a complicated pattern and the container which gave sculpture can be obtained by returning to this pli form configuration, i.e., the container configuration to use, by carrying out a re heating below by the melting point more than a glass transition point.

[0019]

[Operation] Since this invention is an extension blow-molding article made from a polyolefine with which resin composition of an extension blow-molding article consists of a polyolefine which has 5-60 mols % of annular olefin components, the steam barrier nature which is the property of original of a polyolefine, transparency, and the extension blow-molding article made from a polyolefine which it was chemical-resistant, and also had thermal resistance and rigidity are obtained. Moreover, since the polyolefine which has 5-60 mols % of annular olefin components as a material of the pli form of an extension blow molding is used, degree of crystallinity becomes 20% or less, and the extension blow molding of it becomes possible. The extension blow-molding article made from a polyolefine which consists of a polyolefine which has 5-60 mols % of annular olefin components becomes possible [ returning to a pli form configuration before carrying out an extension blow ] by heating at the temperature of under the melting point more than a glass transition point.

[0020]

[Example]

Injection molding of the <example 1> annular polyolefine copolymer (annular olefin component; 25% and ethylene component; 75 mol %) was carried out, and the pli form (closed-end parison) with a flange of with a diameter of 30mm, a drum section with a diameter of 27.4mm, a length [ of 120mm ], and a thickness of 3.4mm was obtained. The re heating of this pli form was carried out, and it considered as 110 degrees C, it cooled slowly, pli form temperature was uniformly made into 90 degrees C, the extension blow molding was carried out in extension rod pressure; 7kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 1.0kgf/cm<sup>2</sup> and 1s, and secondary blow; 20kgf/cm<sup>2</sup> and 3s, and the 500ml extension blow container

with a 2.0 times as many vertical draw magnification as this, the horizontal draw magnification of 2.4 times, a bottle height, An appearance is transparent and is a container which has rigidity very firmly in spite of the wall thickness of 0.4mm. The steam barrier nature of this container, the haze, etc. were measured. Moreover, the 300ml extension blow container with a 1.4 times as many vertical draw magnification as this, the horizontal draw magnification of 2.2 times, a bottle height [ of 165mm ], and a diameter of 60mm was also obtained by the same extension blow-molding technique using this pli form.

[0021] The annular olefin component of the <example 2> example 1 used % of the 40 mol 60 mols copolymer [ annular polyolefine ] of % and ethylene components, carried out injection molding like the example 1, obtained the same pli form, carried out in the maximum heating temperature of 170 degrees C, and extension temperature of 155 degrees C, carried out the extension blow by the same technique as an example 1, and obtained the same 500ml container as an example 1. Even if the obtained container was transparent, and it excelled in steam barrier nature, and it excelled also in thermal resistance and it saved in 120 degree-C oven for 2 hours, even if it was filled up with the boiling water, big change, such as deflation, did not happen.

[0022] The five mol % and ethylene component used % of the 95 mol annular polyolefine copolymer, carried out injection molding like the example 1, and obtained the same pli form, and the annular olefin component of the <example 3> example 1 carried out in the maximum heating temperature of 100 degrees C, and extension temperature of 70 degrees C, carried out the extension blow by the same technique as an example 1, and obtained the same 500ml container as an example 1. The obtained container was transparent and was excellent in steam barrier nature.

[0023] The 25 mol % and propylene component used % of the 25 mol annular polyolefine copolymer, and the 50 mol % and ethylene component carried out injection molding like the example 1, and obtained the same pli form, and the annular olefin component of the <example 4> example 1 carried out in the maximum heating temperature of 180 degrees C, and extension temperature of 160 degrees C, carried out the extension blow by the same technique as an example 1, and obtained the same 500ml container as an example 1. The obtained container was transparent and was excellent in steam barrier nature.

[0024] The container was not obtained, although polyethylene of 0% of cyclic-structure components was used instead of the annular polyolefine copolymer of the <example of comparison> example 1, injection molding was carried out like the example 1, the same pli form was obtained and the extension blow was carried out by the same technique as an example 1. The above example - the example of a comparison are shown in (Table 1).

[0025]

[Table 1]



	実施例 1		実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例
ボトル容量ml	500	300	500	500	500	500
成分含有						
環状オレフィン	25モル%		40	5	50	0
エチレン	75		60	95	25	100
プロピレン	0		0	0	25	0
結晶化度	0%		0	10	0	40
容器重量	25.2g		25.5	24.8	24.5	20.5
成形・可否	可	可	可	可	可	不可
ヘーズ	1.5%	1.8	1.6	1.5	5.0	—
水蒸気バリア	0.007 g/pkg	0.005	0.007	0.006	0.007	—
耐熱性	80°COK		120°Cok	60°Cok	150°Cok	—
剛性	3.5kgf	5.0	3.5	3.0	3.0	—

[0026] only leaving the container of the <example 5> example 1 in 5 minutes or 80 degree-C oven in 90 degree-C hot water for 10 minutes -- up to [ a pli form configuration ] -- returning -- \*\* -- it became not high The extension blow container of 500ml capacity was obtained by carrying out the re heating of the pli form left for 10 minutes by the above-mentioned technique again, and carrying out an extension blow molding on the same conditions into 80 degree-C oven. An appearance and rigidity were what is not inferiority with the 1st container.

[0027] Even if it saved in 6> 120 degrees-C oven of < examples for 2 hours and it was filled up with the boiling water, big change, such as deflation, only left the container of the example 2 which is excellent in \*\*\*\*\* in 150 degree-C oven for 10 minutes, and returned to the pli form configuration of not being easily bulky.

[0028]

[Effect of the invention] The extension blow-molding article excellent in transparency, steam barrier nature, thermal resistance, rigidity, etc. is easily obtained by invention which uses the annular polyolefine copolymer which has an annular olefin component in a polyolefine as a material of the pli form of an extension blow molding explained to the detail above. Moreover, for a 2.5 percent parvus reason, compared with polyester mold goods, such as a polyethylene terephthalate, specific gravity can make the weight of mold goods light in spite of tough mold goods by having used the annular polyolefine copolymer. Furthermore, since chemical resistance, such as an organic solvent, an acid, and alkali, is also excellent, there is no limit of a contents and the use domain as mold goods is wide, and since especially steam barrier nature is excellent, it is the the best for

containers, such as fine particles, such as a chemical and food, and a tablet.

[0029] Furthermore, when the above-mentioned extension blow-molding article becomes unnecessary, it returns to the pli form configuration where it is not bulky only by heating.

5 Moreover, a complicated pattern and sculpture can be given to mold goods using the property contracted to the original pli form by heating of an extension blow-molding article.

[0030]

---

10

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-80919

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

B 2 9 C 49/08

識別記号

庁内整理番号

7619-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-231379

(22) 出願日 平成5年(1993)9月17日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 梅山 浩

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 中村 圭子

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 大野 克之

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

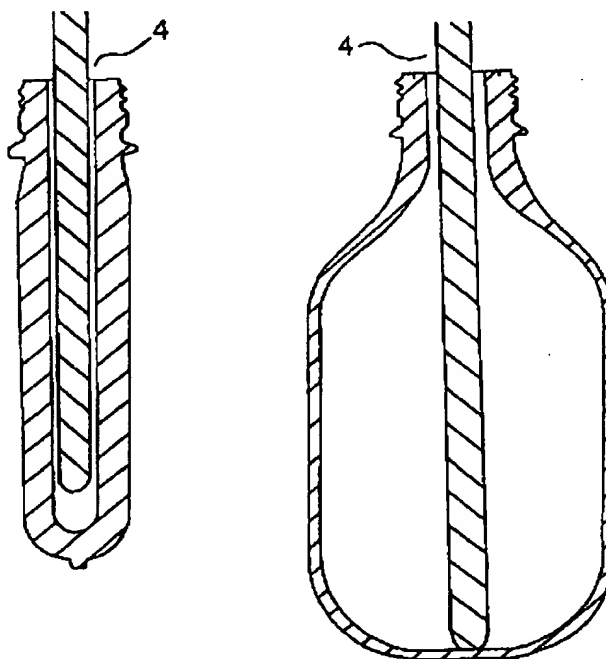
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン製延伸ブロー成形品およびその製造方法並びにその処理方法

(57) 【要約】

【目的】 剛性があり延伸成形が容易なポリオレフィン製延伸ブロー成形品および、その製造方法並びにその処理方法を提供する。

【構成】 延伸ブロー成形品の樹脂組成が、環状オレフィン成分5〜60モル%を有するポリオレフィンからなるポリオレフィン製延伸ブロー成形品である。また、延伸ブロー成形のプリフォームの材料として環状オレフィン成分5〜60モル%を有するポリオレフィンを使用し、該プリフォームを延伸ブロー成形するポリオレフィン製延伸ブロー成形品の製造方法である。さらに、上記ポリオレフィン製延伸ブロー成形品をガラス転移点以上融点未満の温度で加熱することにより、延伸ブローする前のプリフォーム形状まで戻すポリオレフィン製延伸ブロー成形品の処理方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】延伸ブロー成形品の樹脂組成が、環状オレフィン成分5～60モル%を有するポリオレフィンからなることを特徴とするポリオレフィン製延伸ブロー成形品。

【請求項2】延伸ブロー成形のプリフォームの材料として環状オレフィン成分5～60モル%を有するポリオレフィンを使用し、該プリフォームを延伸ブロー成形することを特徴とするポリオレフィン製延伸ブロー成形品の製造方法。

【請求項3】請求項1のポリオレフィン製延伸ブロー成形品をガラス転移点以上融点未満の温度で加熱することにより、延伸ブローする前のプリフォーム形状まで戻すことを特徴とするポリオレフィン製延伸ブロー成形品の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶化度が20%以下である様に環状オレフィン成分5～60モル%を含有させたポリオレフィンからなるポリオレフィン製延伸ブロー成形品およびその製造方法並びにその処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より延伸ブロー成形法による容器の材質として、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系の樹脂が用いられ、該容器は、その優れた緒物性（軽量性、透明性、適度な剛性等）から炭酸飲料をはじめとする飲料、調味料、化粧品、液体洗剤、等の容器として広く用いられている。また、ポリプロピレン等のポリオレフィン系の樹脂から得られる延伸ブロー容器も、水蒸気バリア性、透明性に優れ、湿気を嫌う内容物（塩、調味料、錠剤等）の容器として用いられている。

【0003】しかし、ポリオレフィン系の樹脂の延伸ブロー成形は、結晶化度が高い（30～60%）等の理由から、成形困難であり、一部のポリプロピレン共重合体のグレードでしか、実用化されておらず、ポリプロピレン共重合体はエチレン成分が多い為、剛性等弱い等の欠点を有していた。また、前記容器が不要になった時、嵩張る、あるいはポリオレフィン系樹脂は燃焼カロリーが高い等の理由から処理方法に困っていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、剛性があり延伸成形が容易なポリオレフィン製延伸ブロー成形品および、その製造方法並びにその処理方法を提供することを課題とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明では、ポリオレフィン樹脂重合時に環状オレフィン成分を添加することにより、結晶化構造を取り難くさせることを研究することにより解決した。すなわち、本発明は、延伸ブロー成形

品の樹脂組成が、環状オレフィン成分5～60モル%を有するポリオレフィンからなるポリオレフィン製延伸ブロー成形品である。また、延伸ブロー成形のプリフォームの材料として環状オレフィン成分5～60モル%を有するポリオレフィンを使用し、該プリフォームを延伸ブロー成形するポリオレフィン製延伸ブロー成形品の製造方法である。さらに、上記ポリオレフィン製延伸ブロー成形品をガラス転移点以上融点未満の温度で加熱することにより、延伸ブローする前のプリフォーム形状まで戻すポリオレフィン製延伸ブロー成形品の処理方法である。

【0006】（詳細な説明）以下に、本発明の詳細を図面を用いて説明する。図1に、本発明に用いたプリフォームの断面図を示した。該プリフォームはネジ部（1）および延伸成形時のプリフォーム支持の役割をはたすフランジ部（2）およびプリフォーム胴部有底円筒部（3）から成る。該プリフォーム製造方法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形あるいは機械加工等する方法が挙げられ、これらの組合せ方法でも良い。

【0007】用いる材料としては、水素と炭素からだけからなるポリオレフィン系の樹脂で、なおかつ、主鎖骨格或は側鎖に、結晶構造を阻害する環状構造、傘高い構造等の因子が存在すれば良いが、主鎖骨格に環状オレフィン成分を有するポリオレフィン系の樹脂「環状ポリオレフィン共重合体」が好ましく用いられる。ポリオレフィン系の樹脂の主鎖骨格に環状オレフィン成分を有することにより、ポリオレフィン樹脂の結晶構造を阻害し、結晶化度を20%以下に制御することが可能になる。

【0008】環状オレフィン成分の含有量を増加させることにより、非晶のポリオレフィンも得られる。また、環状オレフィン成分の含有量を増加させることにより、熱変形温度を高くすることができ、4.6 kg/cm<sup>2</sup>の荷重で180℃の耐熱性がある環状ポリオレフィンも得られる。

【0009】環状オレフィン成分としては、例えばビシクロ（2.2.1）ヘプト-2-エンまたはその誘導体、テトラシクロ（4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>）-3-ードセンまたはその誘導体、ヘキサシクロ（6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>）-4-ヘプタデセンまたはその誘導体、オクタシクロ（8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,10</sup>.1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>）-5-ードコセンまたはその誘導体、ペンタシクロ（6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>）-4-ヘキサデセンまたはその誘導体、ペンタシクロ（6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>）-4-ペンタデセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ（8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>）-5-エイコセンまたはその誘導体、ヘプタシクロ（8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>）-5-ヘンエイコセンまたはその誘導体、トリシクロ（4.4.

10

20

30

40

50

3

0. 1<sup>2,5</sup>) - 3 - ウンデセンまたはその誘導体, トリシクロ (4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>) - 3 - デセンまたはその誘導体, ペンタシクロ (6. 5. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,13</sup>) - 4, 10 - ペンタデカジエンまたはその誘導体, ペンタシクロ (4. 7. 0. 1<sup>2,5</sup>. 0<sup>8,13</sup>. 1<sup>9,12</sup>) - 3 - ペンタデセンまたはその誘導体ヘプタシクロ (7. 8. 0. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 1<sup>10,17</sup>. 0<sup>11,16</sup>. 1<sup>12,15</sup>) - 4 - エイコセンまたはその誘導体, ノナシクロ (9. 10. 1. 1<sup>4,7</sup>. 0<sup>3,8</sup>. 0<sup>2,10</sup>. 0<sup>12,21</sup>. 1<sup>13,20</sup>. 0<sup>14,19</sup>. 1<sup>15,19</sup>) - 5 - ペンタセコンまたはその誘導体等をあげることができる。

【0010】環状オレフィン成分を含有させるポリオレフィンの成分としては、例えば、エチレン、及びプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン、3-メチル-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等をあげることができ、これら1成分からなるホモポリマーでも2成分以上からなる共重合ポリマーでも良い。

【0011】環状オレフィン成分を含有させた環状ポリオレフィン共重合体において、エチレン成分等オレフィン成分に由来する構造単位は40~95モル%, 好ましくは50~80モル%の範囲、環状ポリオレフィン成分に由来する構造単位は1モル%添加から効果があるが耐熱性の点から、通常5~60モル%, 好ましくは20~50モル%の範囲が適当であり、エチレン成分等のオレフィン成分に由来する構造単位及び環状オレフィン成分に由来する構造単位はランダムに配列し環状ポリオレフィン共重合体を形成している。

【0012】ポリオレフィン系の樹脂であるため、水蒸気バリア性また、酸、アルカリ等の耐薬品性は優れている。該プリフォームの延伸成形方法としては、赤外線ヒータによる加熱あるいは接触加熱により加熱し、プリフォーム胴部円筒部(3)を環状構造の含有量により80℃~220℃に上昇させた後、該プリフォームを徐冷して60~190℃に温度低下させ、プリフォーム胴部有底円筒部(3)の温度分布を均一化する。しかる後、延伸ロッド(4)および圧縮空気を併用して延伸ブロー成形を行うことにより、最終成形品を得ることができる。

【0013】延伸ロッドの圧力およびスピードは用いるプリフォームの形状および最終成形品の形状にも依存するが、通常3~20kgf/cm<sup>2</sup>の圧力および2~50cm/sのスピードで延伸ロッドを移動させることができる。用いる圧縮空気は、1次ブロー圧力および2次ブロー圧力を設定でき、1次ブロー圧力は1~10kgf/cm<sup>2</sup> 2次ブロー圧力は、10~40kgf/cm<sup>2</sup>程度の圧力設定とすることができる。なお、1次ブロー圧力および2次ブロー圧力は必ずしも分ける必要があるわけではなく、単一圧力による延伸ブロー成形することもでき、成形方法を限定するものでもない。

4

【0014】図2には環状ポリオレフィンの延伸成形の概念図を示した。図3には本発明に用いた他のプリフォーム(成形前駆対)の断面図を示した。図3のプリフォームは円盤状の形状を有し、中央肉厚部(6)に肉厚部を有しており、円盤周縁部には、リブ(5)を有している。該プリフォームの中央肉厚部(6)を選択的に赤外線ヒータにより加熱し、上記同様の方法により、80℃~220℃に加熱し、その後徐冷して、60~190℃に温度低下させ、中央肉厚部(6)の設定温度を均一化なさしめる。しかる後、延伸ロッド(4)および圧縮空気を併用して延伸ブロー成形を行うことにより、図4に示す最終成形品を得ることができる。また、延伸ブロー成形時のプリフォーム温度を均一に制御し、数kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で延伸ブロー成形すれば、射出-延伸ブローの成形を一括して行うホットパリソン方式でも環状ポリオレフィン共重合体の成形は可能である。

【0015】また、得られた最終成形品を構成する、ポリオレフィン系の樹脂の主鎖骨格に環状オレフィン成分を有することにより、ポリオレフィン樹脂が優れたシュリンク特性を有するように成り、前記最終成形品が使用後不要に成ったとき、該最終成形品を、ガラス転移点以上融点以下で加熱することにより、容易にプリフォーム形状まで戻り、嵩高く無くなる。

【0016】具体的に、加熱温度は、環状オレフィン成分の含有量により異なるが、環状オレフィン成分が5~30モル%であれば、70℃~100℃の加熱で、成形品をプリフォームまで戻すことができ、沸騰水につけるだけで容易にプリフォームまで戻る。環状オレフィン成分が30~60モル%であれば、沸騰水につけたぐらいでは、容器は変形せず、100℃~200℃のオーブン中に保存等することにより、プリフォームまで戻る。

【0017】この様に、環状オレフィンの含有量を変えることにより、成形品の耐熱性、プリフォームへの戻り易さを容易に変えることができる。戻ったプリフォームを洗浄して、再度延伸ブロー成形を行い、延伸ブロー成形品として使用することができ、プリフォーム形状は、ボトル形状に比べ、複雑でないため、洗浄がしやすく、ボトルをそのまま再利用するより、衛生的に良好である。

【0018】また、プリフォーム形状まで戻ることを利用して、複雑な絵柄、彫刻を成形品に装飾することができる。例えば、実際使用する容器形状を、ブロー成形、射出成形等で加工し、該容器をプリフォームとして、延伸ブロー成形し、延伸ブロー成形品に印刷、彫刻等を実施した後、ガラス転移点以上融点以下で再加熱することにより、該プリフォーム形状、すなわち使用する容器形状に戻すことにより、複雑な絵柄、彫刻を施した容器を得ることができる。

【0019】

【作用】本発明は延伸ブロー成形品の樹脂組成が、環状オレフィン成分5~60モル%を有するポリオレフィン

5

からなるポリオレフィン製延伸ブロー成形品であるので、ポリオレフィンの本来の性質である水蒸気バリア性、透明性、耐薬品性の他に耐熱性、剛性をもったポリオレフィン製延伸ブロー成形品が得られる。また、延伸ブロー成形のプリフォームの材料として環状オレフィン成分5〜60モル%を有するポリオレフィンを使用するので、結晶化度が20%以下になり延伸ブロー成形が可能となる。環状オレフィン成分5〜60モル%を有するポリオレフィンからなるポリオレフィン製延伸ブロー成形品は、ガラス転移点以上融点未満の温度で加熱することにより、延伸ブローする前のプリフォーム形状まで戻すことが可能となる。

【0020】

【実施例】

＜実施例1＞環状ポリオレフィン共重合体（環状オレフィン成分；25%，エチレン成分；75モル%）を射出成形し、直径30mmのフランジ部、直径27.4mmの胴部、長さ120mm、厚さ3.4mmのプリフォーム（有底バリソン）を得た。該プリフォームを再加熱し110℃とし徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃とし、延伸ロッド圧力；7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー；1.0kgf/cm<sup>2</sup>、1s、二次ブロー；20kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率2.0倍、横延伸倍率2.4倍、ボトル高さ235mm、直径65mmの500mlの延伸ブロー容器を得た。外観は透明で、肉厚0.4mmにも関わらず非常に硬く剛性のある容器である。該容器の水蒸気バリア性、ヘーズ等の測定を行った。また、該プリフォームを使用し同様の延伸ブロー成形方法により、縦延伸倍率1.4倍、横延伸倍率2.2倍、ボトル高さ165mm、直径60mmの300mlの延伸ブロー容器も得た。

【0021】＜実施例2＞実施例1の環状オレフィン成

6

分が40モル%，エチレン成分60モル%の環状ポリオレフィン共重合体を使用し、実施例1と同様に射出成形し、同様のプリフォームを得、最加熱温度170℃、延伸温度155℃とし実施例1と同様の方法で延伸ブローし、実施例1と同様の500ml容器を得た。得られた容器は透明で、水蒸気バリア性に優れ、また、耐熱性にも優れ120℃オープン中に2時間保存しても、沸騰水を充填しても、収縮等大きな変化は起こらなかった。

【0022】＜実施例3＞実施例1の環状オレフィン成分が5モル%，エチレン成分が95モル%の環状ポリオレフィン共重合体を使用し、実施例1と同様に射出成形し、同様のプリフォームを得、最加熱温度100℃、延伸温度70℃とし実施例1と同様の方法で延伸ブローし、実施例1と同様の500ml容器を得た。得られた容器は透明で、水蒸気バリア性に優れていた。

【0023】＜実施例4＞実施例1の環状オレフィン成分が50モル%，エチレン成分が25モル%，プロピレン成分が25モル%の環状ポリオレフィン共重合体を使用し、実施例1と同様に射出成形し、同様のプリフォームを得、最加熱温度180℃、延伸温度160℃とし実施例1と同様の方法で延伸ブローし、実施例1と同様の500ml容器を得た。得られた容器は透明で、水蒸気バリア性に優れていた。

【0024】＜比較例＞実施例1の環状ポリオレフィン共重合体の代わりに環状構造成分0%のポリエチレンを使用し、実施例1と同様に射出成形し、同様のプリフォームを得、実施例1と同様の方法で延伸ブローしたが、容器は得られなかった。以上の実施例～比較例を（表1）に示す。

【0025】

【表1】

	7		8			
	実施例1		実施例2	実施例3	実施例4	比較例
ボトル容量ml	500	300	500	500	500	500
成分含有 環状オリフィン エチレン プロピレン	25モル% 75 0		40 60 0	5 95 0	50 25 25	0 100 0
結晶化度	0%		0	10	0	40
容器重量	25.2g		25.5	24.8	24.5	20.5
成形・可否	可	可	可	可	可	不可
ヘーズ	1.5%	1.8	1.6	1.5	5.0	—
水蒸気バリア	0.007 g/pkg	0.005	0.007	0.006	0.007	—
耐熱性	80℃OK		120℃Cok	60℃Cok	150℃Cok	—
剛性	3.5kgf	5.0	3.5	3.0	3.0	—

【0026】＜実施例5＞実施例1の容器を90℃熱水中に5分、或いは、80℃オープン中に10分放置するだけで、プリフォーム形状まで戻り、嵩高くなかった。80℃オープン中に10分放置したプリフォームを、再度上記方法で再加熱し、同一条件で延伸ブロー成形することにより、500ml容量の延伸ブロー容器を得た。外観、剛性ともに第1回目容器と遜色ないものであった。

【0027】＜実施例6＞120℃オープン中に2時間保存しても、沸騰水を充填しても、収縮等大きな変化は起こらい耐熱性に優れる実施例2の容器を150℃オープン中に10分放置しただけで、容易に嵩張らないプリフォーム形状まで戻った。

【0028】

【発明の効果】以上詳細に説明した、延伸ブロー成形のプリフォームの材料としてポリオレフィンに環状オレフィン成分を有する環状ポリオレフィン共重合体を使用する発明により、透明性、水蒸気バリア性、耐熱性、剛性等優れた延伸ブロー成形品が容易に得られる。また、環状ポリオレフィン共重合体を用いたことで、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル成形品に比べ比重が2.5割小さい為、強靱な成形品にも関わらず成形品の重量を軽くすることができる。さらに、有機溶媒、酸、\*

\*アルカリ等への耐薬品性も優れている為、内容物の制限がなく、成形品としての使用範囲が広く、特に水蒸気バリア性が優れていることから薬品、食品等の粉体、錠剤等の容器に最適である。

【0029】さらに、上記延伸ブロー成形品が不要になった時、加熱するだけで嵩張らないプリフォーム形状まで戻る。また、延伸ブロー成形品の加熱により元のプリフォームまで収縮する性質を利用して複雑な絵柄、彫刻を成形品に施すことができる。

【0030】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いたプリフォームの断面説明図である。

【図2】環状ポリオレフィン共重合体の延伸成形の概念説明図である。

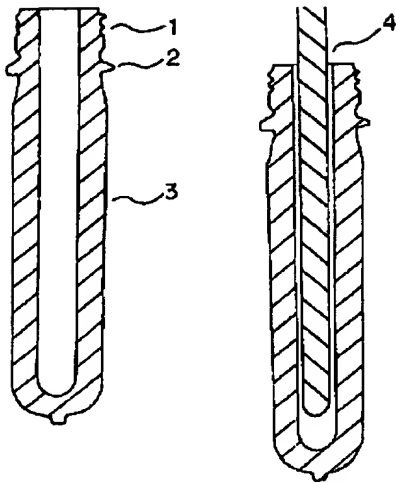
【図3】本発明に用いた他のプリフォーム（成形前駆体）の断面説明図である。

【図4】図3のプリフォームを延伸ブロー成形した最終成形品を示す図である。

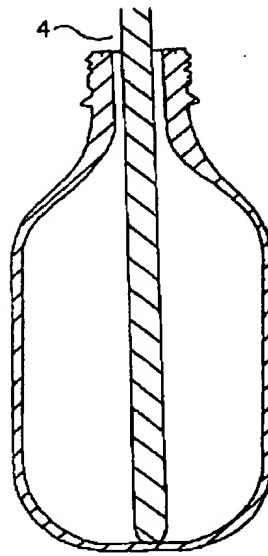
【符号の説明】

1…ネジ部 2…フランジ部 3…胴部有底円筒部 4…延伸ロッド 5…リップ 6…中央肉厚部 7…最終成形品

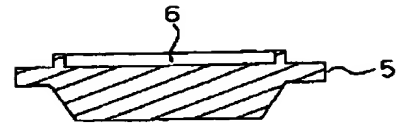
【図1】



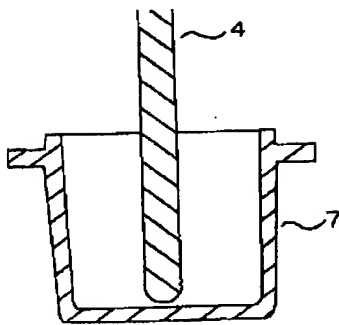
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 寺内 裕介  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内

(72)発明者 和田 潔  
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印  
刷株式会社内